

English Abstract of DE 198 15 677 C2

Composite body consisting of a component made of hard metal, cermet, steel, ceramic or metal alloys and an Al_2O_3 surface coating assembled of alternately arranged amorphous Al_2O_3 single layers and crystalline Al_2O_3 single layers, characterized in that the Al_2O_3 surface coating is a multi-layered coating consisting of at least 20 alternately arranged amorphous Al_2O_3 single layers and crystalline Al_2O_3 single layers, wherein the single layers have a thickness ranging from 2 nm to 100 nm.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 198 15 677 C 2

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 23 C 28/04
C 23 C 30/00
C 23 C 16/40

②1 Aktenzeichen: 198 15 677.4-45
②2 Anmeldetag: 8. 4. 1998
④3 Offenlegungstag: 14. 10. 1999
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 7. 2. 2002



DE 198 15 677 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Institut für Festkörper- und Werkstofforschung
Dresden e.V., 01069 Dresden, DE

⑦4 Vertreter:

Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden

⑦2 Erfinder:

Bartsch, Karl, Dr., 01067 Dresden, DE; Pitschke,
Wolfram, Dr., 01169 Dresden, DE; Leonhardt,
Albrecht, Dr., 01326 Dresden, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

EP 07 33 723 A1
JP 59-25 970 A

⑤4 Verbundkörper und Verfahren zu dessen Herstellung

⑤7 Verbundkörper, bestehend aus einem Bauteil aus Hart-
metall, Cermet, Stahl, Keramik oder Metallegierungen
und einer Al_2O_3 -Oberflächenbeschichtung, die mit altern-
nierend angeordneten amorphen Al_2O_3 -Einzelschichten
und kristallinen Al_2O_3 -Einzelschichten aufgebaut ist, da-
durch gekennzeichnet, daß die Al_2O_3 -Oberflächenbe-
schichtung eine 2 μm bis 20 μm dicke Viellagenschicht ist,
die aus mindestens 20 alternierend angeordneten amor-
phen Al_2O_3 -Einzelschichten und kristallinen Al_2O_3 -Einzel-
schichten besteht, wobei die Einzelschichten 2 nm bis
100 nm dick sind.

DE 198 15 677 C 2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Verbundkörper, bestehend aus einem Bauteil aus Hartmetall, Cermet, Stahl, Keramik oder Metallegierungen und einer oder mehreren Oberflächenschichten, von denen mindestens eine aus Al_2O_3 besteht, und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

[0002] Es ist bekannt, Substratkörper zur Verbesserung der Verschleiß- und/oder Korrosionsbeständigkeit mit keramischen Schutzschichten zu versehen, die einzeln oder in Kombination mit anderen Hartstoffschichten aufgebracht werden. So wird in der DE 22 33 700 C2 vorgeschlagen, auf Hartmetall-Substratkörpern α -Aluminiumoxidschichten oder Zirkoniumoxidschichten mittels CVD bei Substrattemperaturen von 1000°C aufzutragen.

[0003] Nach der DE 22 53 745 A1 wird Aluminiumoxid auf Hartmetallkörpern auf Titancarbid-Zwischenschichten bei 1100°C mit dem CVD-Verfahren abgeschieden. Die bei hohen Temperaturen erzeugten kristallinen Aluminiumoxidschichten enthalten Poren und Mikrorisse und sind daher als Korrosionsschutzschichten ungeeignet.

[0004] Wie aus der DE 28 25 009 zu entnehmen ist, werden kompakte α -Aluminiumoxidschichten nur oberhalb von 950°C erhalten. Bei tieferen Temperaturen entstehen weitere Modifikationen des Aluminiumoxids, wie γ - und/oder δ -Aluminiumoxid, welche die mechanische Stabilität der Schichten beeinträchtigen.

[0005] In der DE 28 25 009 wird vorgeschlagen, bei ca. 1000°C mittels CVD Aluminiumoxidschichten abzuscheiden, die mindestens zu 85% aus der κ -Modifikation und im Rest aus der α -Modifikation bestehen. Diese Beschichtung neigt jedoch bei hohen Temperaturen zu einer Umwandlung in die α -Modifikation, so daß auch in dieser Schicht Risse entstehen, die insbesondere die Beständigkeit der Verbunde gegen Heißgaskorrosion herabsetzen.

[0006] Die hohen Abscheidungstemperaturen der CVD-Prozesse führen generell infolge von Gefügeänderungen zu einer Verschlechterung der mechanischen Festigkeit der Substrate und sind insbesondere für die Beschichtung von Stählen und Metallegierungen ungeeignet.

[0007] In der DE 32 34 943 und der DE 24 28 530 A1 wird vorgeschlagen, amorphe Aluminiumoxidschichten bei tieferen Temperaturen abzuscheiden. Diese Schichten weisen jedoch eine hohe Sprödigkeit auf und führen zu keiner Verbesserung der Verschleißbeständigkeit. Es ist auch bekannt, amorphe Aluminiumoxidschichten als Schutzschichten gegen Heißgaskorrosion in S- und O-haltigen Atmosphären einzusetzen (V. A. C. Haanappel, H. D. von Cörbach, T. Fransen, P. J. Gellings, Thin Solid Films 230 (1993) 138-144). Die amorphen Schichten sind zwar porenfrei herstellbar, enthalten jedoch, bedingt durch Eigenspannungen, die insbesondere mit steigender Schichtdicke zunehmen, stets Mikrorisse und bieten daher keinen ausreichenden Schutz gegen Heißgaskorrosion.

[0008] In der DE 41 10 006 A1 und in der DE 42 09 975 A1 wird vorgeschlagen, zur Verbesserung der Verschleißbeständigkeit von Verbundkörpern, feinkristalline, aus α - und/oder γ -Aluminiumoxid mit gegebenenfalls amorphen Anteilen bestehende Schichten mittels eines plasmaaktivierten CVD-Verfahren im Temperaturbereich 400 bis 750°C abzuscheiden. Infolge der hohen Zahl an Grenzflächen und von Mikrorissen sind diese Schichten für Korrosionsschutzanwendungen ungeeignet. Da mit sinkender Abscheidungstemperatur der amorphe Anteil in den Schichten stark zunimmt, erhöht sich die Sprödigkeit, so daß bei Beschichtungstemperaturen zwischen 400 bis 550°C, die insbesondere für die Beschichtung von Stählen und Metallegierungen in Betracht kommen, die mechanische Schichtstabi-

lität für Verschleißschutzanwendungen unzureichend ist.

[0009] Aus der JP 59-25970 ist auch bereits ein Verbundkörper bekannt, bei dem auf einem Substrat ein Al_2O_3 -Schichtverbund vorhanden ist, der aus alternierend angeordneten kristallinen Al_2O_3 -Schichten und amorphen Al_2O_3 -Schichten besteht. Allerdings handelt es sich dabei um eine aus nur 3, relativ dicken Einzelschichten bestehende Mehrschicht. Auf Grund der zur Anwendung gelangenden hohen Abscheidungstemperaturen beim CVD-Prozess weist die kristalline Al_2O_3 -Schicht (und die amorph/kristalline Mischschicht) Körner mit einer relativ großen Korngröße im Bereich von 0,5 μm bis 1,0 μm auf, die nicht unterschritten werden können. Durch diese großen Körner in der kristallinen Al_2O_3 -Schicht und der amorph/kristallinen Mischschicht ist die Dichte, die mechanische Festigkeit und die Haftfestigkeit der Schicht erheblich beeinträchtigt. Außerdem weisen diese Schichten auch hohe Eigenspannungen auf.

[0010] In der EP 0 733 723 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Aluminiumschicht einer formierenden Wärmebehandlung bei verhältnismäßig hohen Temperaturen (> 1800 F/982°C) in einer Atmosphäre mit geringem Sauerstoffgehalt unterworfen wird.

[0011] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die mechanische Stabilität und die Korrosionseigenschaften der Aluminiumoxidschichten zu verbessern und ein Abscheidungsverfahren anzugeben, das bei Temperaturen arbeitet, die für die Beschichtung von Stählen und Metallegierungen geeignet sind.

[0012] Die Aufgabe wird bei einem Verbundkörper, der aus einem Bauteil aus Hartmetall, Cermet, Stahl, Keramik oder Metallegierungen und einer Al_2O_3 -Oberflächenbeschichtung, die mit alternierend angeordneten amorphen Al_2O_3 -Einzelschichten und kristallinen Al_2O_3 -Einzelschichten aufgebaut ist, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Al_2O_3 -Oberflächenbeschichtung eine 2 μm bis 20 μm dicke Viellagenschicht ist, die aus mindestens 20 alternierend angeordneten amorphen Al_2O_3 -Einzelschichten und kristallinen Al_2O_3 -Einzelschichten besteht, wobei die Einzelschichten 2 nm bis 100 nm dick sind.

[0013] Die erste aufgebraute Schicht der Al_2O_3 -Viellagenschicht kann dabei eine amorphe oder eine kristalline Schicht sein.

[0014] Zweckmäßigerweise wird die Dicke der Viellagenschicht im Bereich zwischen 2 μm und 10 μm bemessen.

[0015] Die kristallinen Einzelschichten können nach der Erfindung aus α - Al_2O_3 und/oder γ - Al_2O_3 und/oder κ - Al_2O_3 bestehen.

[0016] Zur Herstellung eines derartigen Verbundkörpers wird erfindungsgemäß auf beschichtete oder unbeschichtete Bauteile aus Hartmetall, Cermet, Stahl, Keramik oder Metallegierungen mittels plasmachemischer Verfahren eine aus dünnen Einzelschichten bestehende Al_2O_3 -Viellagenschicht aufgebracht, die alternierend aus amorphen und aus kristallinen Al_2O_3 -Schichten besteht, wobei zum Erzeugen der kristallinen Al_2O_3 -Einzelschicht zunächst eine Aluminiumschicht abgeschieden und diese anschließend plasmachemisch zu kristallinem Al_2O_3 oxidiert wird, und wobei die Abscheidung der amorphen Al_2O_3 -Schicht aus einem Gasgemisch, bestehend aus AlCl_3 , H_2 und/oder N_2O und/oder O_2 erfolgt.

[0017] Die Abscheidung der Viellagenschicht kann bei einer Temperatur zwischen 400 und 660°C erfolgen, bevorzugt jedoch bei 500 bis 550°C. Zweckmäßig wird bei der Abscheidung der Viellagenschicht ein Gesamtdruck zwischen 50 und 400 Pa, vorzugsweise jedoch bei 150 Pa angewandt.

[0018] Die Abscheidung der amorphen Al_2O_3 -Schicht

kann erfindungsgemäß aus einem Gasgemisch, bestehend aus AlCl_3 und H_2 vorgenommen werden.

[0019] Zur plasmachemischen Oxidation der Al-Schicht können O_2 - oder O_2/H_2 - oder $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ - oder $\text{O}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische eingesetzt werden.

[0020] Den eingesetzten Gasphasen kann in einem oder mehreren Teilschritten Ar zugesetzt werden.

[0021] Zur Plasmaaktivierung der Gasphasen wird zweckmäßig eine unipolar oder bipolar gepulste Gleichspannung oder eine IIT-Entladung eingesetzt. Die gepulste Gleichspannung sollte zwischen 500 und 1500 V liegen.

[0022] Die minimalen Abscheidungszeiten der Einzelschichten liegen bei 30 s. Die Oxidationszeit der Aluminiumschichten hängt von ihrer Dicke ab. Das Verhältnis der Abscheidungszeit der Al-Schicht zu ihrer Oxidationszeit sollte zwischen 0,5 und 1,0 liegen. Als günstig erweist sich ein Verhältnis der Aluminiumabscheidungszeit zur Oxidationszeit von 0,66.

[0023] Ein besonderer Vorteil des Verfahrens ist, daß durch die sich wiederholende Abscheidung der Aluminiumschichten Aufladungseffekte am nichtleitenden Aluminiumoxid vermieden werden und so während der gesamten Abscheidung reproduzierbare Plasmabedingungen bei DC-Anregung vorliegen. Gleichzeitig werden bei DC-Anregung höhere Abscheidungsraten als bei der Abscheidung von Aluminiumoxid-Monoschichten erreicht.

[0024] Eingehende Untersuchungen zur plasmachemischen Abscheidung von Aluminiumoxid zeigten, daß bei Abscheidungstemperaturen unterhalb 600°C die Schichten nahezu vollständig röntgenamorph sind. Die plasmachemische Oxidation von Aluminium führte jedoch zu kristallinen, α - und/oder γ -Aluminiumoxid enthaltenden Schichten. Durch den Viellagenaufbau einander abwechselnder amorpher und kristalliner Schichten kann die Poren- und Reißfreiheit dünner amorpher Schichten mit der höheren mechanischen Festigkeit dünner kristalliner Schichten sinnvoll kombiniert werden, so daß ein Verbund erhalten wird, der bei ausreichender Schichtdicke eine hohe Dichtheit und damit Korrosionsbeständigkeit und gleichzeitig eine hohe mechanische Festigkeit aufweist. Es zeigt sich, daß diese Viellagenschichten geringere Schichteigenspannungen und höhere Haftfestigkeiten aufweisen als kristalline Aluminiumoxidschichten gleicher Schichtdicke. Der Viellagenschichtaufbau bzw. Modifikationswechsel von Einzelschicht zu Einzelschicht ist mittels Transmissionselektronenmikroskopie sowie Elektronen-Mikrobeugung nachweisbar.

[0025] Nachfolgend ist die Erfindung an zwei Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1

[0026] Wendelbohrer HSCO S6-5-5 nach DIN 338 (\emptyset 8 mm, Zusammensetzung in Masse-%: C 0,9; Cr 4,2; Mo 5; V 2; W 5; Co 4,8) wurden in einem Plasma-CVD-Reaktor mit DC-Puls-Anregung stehend auf der Kathode angeordnet. Die Abscheidungsanlage war mit einer Prozeßsteuerung ausgerüstet, so daß eine hohe Reproduzierbarkeit der Abscheidung gewährleistet ist. Die Wandtemperatur des Reaktors betrug 200°C . Die Bohrer wurden in einem $\text{H}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ -Plasma (H_2 : 38%, Ar: 50%, N_2 : 12%) auf eine Temperatur von 490°C aufgeheizt. Das Puls-Pause-Verhältnis betrug 16 μs : 16 μs und der Gesamtdruck wurde auf 170 Pa eingestellt. Nach einer 20minütigen Behandlungszeit wurde ein $\text{AlCl}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Gemisch (AlCl_3 : 0,2%; H_2 : 47,1%; O_2 : 7,2%; Ar: 45,5%) beim gleichen Gesamtdruck eingeleitet. Die Plasmaleistung wurde so eingestellt, daß die Temperatur der Bohrer 530°C nicht überstieg. Das Puls-Pause-Verhältnis wurde jetzt mit 16 μs : 32 μs gewählt. Nach einer Ab-

scheidungszeit von 1,5 Minuten wurde mit einem $\text{AlCl}_3/\text{H}_2/\text{Ar}$ -Gemisch (AlCl_3 : 0,15%; H_2 : 65,65%; Ar: 34,2%) weitere 1,5 Minuten abgeschieden und anschließend die erhaltene Al-Schicht 3 Minuten in einem reinen O_2 -Plasma unter sonst gleichen Bedingungen weiterbehandelt. Die drei Teilschritte der Abscheidung wurden so lange wiederholt, bis die Schichtdicke im Mittel 2 μm im verschleißbeanspruchten Bereich der Bohrer betrug. Die Schichtdicke der amorphen Al_2O_3 -Schichten lag bei 20 nm, die der kristallinen Schichten bei 50 nm.

[0027] Mit den in der angegebenen Weise beschichteten Bohrern wurde ein Bohrtest unter Trockenbearbeitungsbedingungen unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Schnittgeschwindigkeit: 28 m/min

Vorschub: 0,2 mm

Schnitttiefe: 20 mm

Gegenwerkstoff: 41Cr4 (Zugfestigkeit 826 N/mm^2)

[0028] Die derart beschichteten Bohrer wiesen gegenüber Bohrern, die nur mit einer kristallinen Al_2O_3 -Monoschicht gleicher Dicke versehen waren sowie gegenüber Bohrern, die mittels PVD mit (Ti, Al)N beschichtet worden waren, den doppelten Bohrweg auf.

Beispiel 2

[0029] Planare Substrate aus HS6-5-2 wurden unter den im Beispiel 1 angeführten Bedingungen beschichtet. Dabei wurde die Abscheidungszeit der amorphen Schichten auf 3 Minuten erhöht. Die Gesamtschichtdicke betrug 6 μm .

[0030] Zur Testung des Korrosionsverhaltens wurden so beschichteten Substrate 30 h bei 490°C einer Gasatmosphäre aus 1% H_2S ; 1% He; 0,20% H_2 und Ar (Rest) ausgesetzt. In rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Schichtoberflächen waren keine Rißmuster bzw. S-haltige oder O-haltige Korrosionsprodukte nachweisbar.

Patentansprüche

1. Verbundkörper, bestehend aus einem Bauteil aus Hartmetall, Cermet, Stahl, Keramik oder Metallegierungen und einer Al_2O_3 -Oberflächenbeschichtung, die mit alternierend angeordneten amorphen Al_2O_3 -Einzelschichten und kristallinen Al_2O_3 -Einzelschichten aufgebaut ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Al_2O_3 -Oberflächenbeschichtung eine 2 μm bis 20 μm dicke Viellagenschicht ist, die aus mindestens 20 alternierend angeordneten amorphen Al_2O_3 -Einzelschichten und kristallinen Al_2O_3 -Einzelschichten besteht, wobei die Einzelschichten 2 nm bis 100 nm dick sind.
2. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste aufgebrachte Schicht der Al_2O_3 -Viellagenschicht eine amorphe Schicht ist.
3. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste aufgebrachte Schicht der Al_2O_3 -Viellagenschicht eine kristalline Schicht ist.
4. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Viellagenschicht im Bereich von 2 μm bis 10 μm liegt.
5. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kristallinen Einzelschichten aus α - Al_2O_3 und/oder γ - Al_2O_3 und/oder κ - Al_2O_3 bestehen.
6. Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß auf beschichtete oder unbeschichtete Bauteile aus Hartmetall, Cermet, Stahl, Keramik oder Metallegierungen mittels plasmachemischer Verfahren eine aus dünnen Einzelschichten bestehende Al_2O_3 -Viellagenschicht abgeschieden wird, die alternierend aus amorphen und

aus kristallinen Al_2O_3 -Schichten besteht, wobei zum Erzeugen der kristallinen Al_2O_3 -Einzelschicht zunächst eine Aluminiumschicht abgeschieden und diese anschließend plasmachemisch zu kristallinem Al_2O_3 oxidiert wird, und wobei die Abscheidung der amorphen Al_2O_3 -Schicht aus einem Gasgemisch, bestehend aus AlCl_3 , H_2 und/oder N_2O und/oder O_2 erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung der Viellagenschicht bei einer Temperatur zwischen 400 und 660°C erfolgt, bevorzugt jedoch bei 500 bis 550°C.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung der Viellagenschicht bei einem Gesamtdruck zwischen 50 und 400 Pa, vorzugsweise jedoch bei 150 Pa erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung der Aluminiumschicht aus einem Gasgemisch, bestehend aus AlCl_3 und H_2 erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur plasmachemischen Oxidation der Al-Schicht O_2 - oder O_2/H_2 - oder $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ - oder $\text{O}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische eingesetzt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 6, 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß den eingesetzten Gasphasen in einem oder mehreren Teilschritten Ar zugesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Abscheidungszeit der Al-Schicht zu ihrer Oxidationszeit zwischen 0,5 und 1,0 liegt, vorzugsweise jedoch 0,66 beträgt.

35

40

45

50

55

60

65